

DOCKET NO.: 271010US0PCT

20/533794
JC17 Rec'd PCT/PTO 04 MAY 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Francois DUPONT, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/03300

INTERNATIONAL FILING DATE: November 5, 2003

FOR: USE OF A COPOLYMER HAVING AT LEAST ONE GRAFTED ALKOXY OR HYDROXY POLYALKYLENE GLYCOL FUNCTION AS AGENT IMPROVING THE ACTIVATION OF OPTICAL BRIGHTNESS, AND THE PRODUCTS OBTAINED

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
France	02 14000	08 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/03300. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

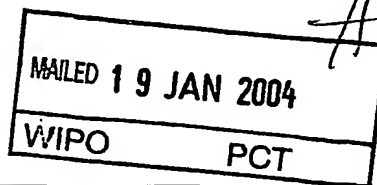


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 OCT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

Best Available Copy



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 011 / 210502

REMBSE DES PIÈCES DATE 8 NOV 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0214000 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 8 NOV. 2002		51 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE COATEX S.A.S. Eric HESSANT 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) BR0124			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Utilisation d'un copolymère disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique et produits obtenus.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		COATEX	
Prénoms			
Forme juridique		Société par Actions Simplifiée (S.A.S.)	
N° SIREN		19 711 509 070 00043	
Code APE-NAF		241 G	
Domicile ou siège	Rue	35 rue Ampère	
	Code postal et ville	69 173 01 GENAY	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE 8 NOV 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0214000 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 V / 210502
6) DEMANDEUR			
Nom		HESSANT	
Prénom		Eric	
Cabinet ou Société		COATEX S.A.S.	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG n° 9563	
Adresse	Rue	35 rue Ampère	
	Code postal et ville	69 17 13 10 GENAY	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
7) INVENTEUR(S)			
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8) DÉPÔT			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9) RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/>	
10) SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11) SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pour COATEX S.A.S. Eric HESSANT (Le Mandataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

UTILISATION D'UN COPOLYMERE DISPOSANT D'AU MOINS UNE
FONCTION GREFFEE ALKOXY OU HYDROXY POLYALKYLENE GLYCOL,
COMME AGENT AMELIORANT L'ACTIVATION DE L'AZURAGE OPTIQUE
ET PRODUITS OBTENUS

5

La présente invention concerne le secteur technique du papier, du textile, de la
10 détergence, de la peinture, et notamment le domaine des charges de masse et des
sauces de couchage papetières, en vue d'apporter une amélioration de l'activation de
l'azurage optique au niveau du produit final.

L'invention concerne tout d'abord l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble
15 disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur
au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de
l'azurage optique du produit final.

L'invention concerne aussi l'agent améliorant l'activation de l'azurage optique du
20 produit final.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant
d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins
un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage
25 optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de dispersion de pigments
et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle concerne également le procédé
de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les suspensions aqueuses
ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation desdites suspensions aqueuses pour la fabrication des
30 charges de masse et/ou des sauces de couchage. Elle concerne également les sauces de
couchage et les charges de masse ainsi obtenues.

Elle concerne enfin l'utilisation desdites charges de masse et desdites sauces de
couchage pour la fabrication et/ou le couchage des papiers. Elle concerne également
les papiers ainsi obtenus.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle concerne également le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les suspensions aqueuses ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation desdites suspensions aqueuses pour la fabrication des charges de masse et/ou des sauces de couchage. Elle concerne également les sauces de couchage et les charges de masse ainsi obtenues.

Elle concerne enfin l'utilisation desdites charges de masse et desdites sauces de couchage pour la fabrication et/ou le couchage des papiers. Elle concerne également les papiers ainsi obtenus.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de fabrication de charges de masse. Elle concerne également le procédé de fabrication des charges de masse mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les charges de masse ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation desdites charges de masse pour la fabrication des papiers. Elle concerne enfin les papiers ainsi obtenus.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de fabrication de sauces de couchage. Elle concerne également le procédé de fabrication de sauces de couchage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les sauces de couchage ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation des sauces de couchage ainsi obtenues pour le couchage des papiers. Elle concerne enfin les papiers ainsi obtenus.

De plus, l'invention concerne l'utilisation de copolymères hydrosolubles selon l'invention comme additifs dans la fabrication de suspensions de matières minérales

préalablement dispersées et/ou broyées. Elle concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières.

5 Enfin, l'invention concerne l'utilisation de copolymères hydrosolubles selon l'invention comme additifs améliorant l'activation de l'azurage optique dans des compositions textiles, détergentes ou de peinture et concerne également les compositions textiles, détergentes et de peinture les contenant.

10 Le procédé de fabrication d'un papier comprend plusieurs étapes dont : mise en suspension aqueuse des pigments et/ou des charges minérales ; utilisation desdites suspensions pour fabriquer des charges de masse et/ou des sauces de couchage ; utilisation desdites sauces et desdites charges de masse pour coucher et/ou fabriquer les papiers. Tout au long de ce procédé, l'homme du métier conserve à l'esprit la nécessité d'obtenir un produit final présentant une forte activation de l'azurage
15 optique, et par voie de conséquence d'obtenir la meilleure blancheur possible ; l'accroissement du degré de blancheur du produit final est en effet une préoccupation majeure pour les papetiers. Cette propriété d'activation de l'azurage optique, ainsi que les moyens connus pour améliorer celle-ci au cours du procédé précédemment décrit, sont illustrés par la suite à travers les documents accessibles à l'homme du métier dans
20 l'art antérieur.

Au cours dudit procédé, les charges minérales et/ou les pigments, tels que le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, sont initialement mis en suspension aqueuse,
25 seuls ou en mélanges. Pour ce faire, on utilise des agents de dispersion et/ou d'aide au broyage de ces pigments et/ou charges minérales encore appelées matières minérales.

Il est à noter que dans toute la description, on parlera aussi bien de matières minérales que de charges et/ou pigments, ces termes ayant la même signification pour la
30 Demanderesse.

Ces agents de dispersion et/ou d'aide au broyage se comportent comme des modificateurs de rhéologie au sens où ils fluidifient les dites suspensions. L'action mécanique du broyage, facilitée par l'emploi des agents d'aide au broyage, apporte en

plus un effet de réduction de la taille des particules. On peut également utiliser des additifs permettant de réguler la viscosité desdites suspensions de matières minérales.

5 Ainsi, l'homme du métier connaît le document EP 0 610 534 qui enseigne la préparation de polymères obtenus par copolymérisation d'un monomère isocyanate et de monomères aprotiques, puis par fonctionnalisation au moyen d'amines ou d'éthers monoalkylés de polyalkylène glycol. De tels agents sont particulièrement efficaces pour le broyage de pigments organiques.

10 De même, il connaît le document WO 00/77058 qui décrit des copolymères à base d'un dérivé insaturé d'un acide mono ou dicarboxylique, d'un dérivé insaturé de polyalkylène glycol, d'un composé polysiloxane insaturé ou d'un ester insaturé. Ces copolymères sont utilisés comme agents dispersants dans les suspensions de charges minérales, notamment dans le secteur des ciments.

15 Il connaît également le document WO 01/96007 qui décrit un copolymère ionique, hydrosoluble, et disposant d'une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, dont le rôle est de disperser et/ou d'aider au broyage des pigments et/ou des charges minérales.

20 De même, l'homme de métier connaît aussi le document FR 2 707 182 qui lui enseigne d'utiliser une composition polymérique à base de sels d'acide polyacrylique et de phosphonates, pour fluidifier des suspensions de pigments inorganiques.

25 Néanmoins, ces documents, pas plus que les autres apparaissant dans l'art antérieur, n'enseignent que le greffage d'un groupement alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol améliore l'activation de l'azurage optique.

Lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales entrent ensuite dans la composition des charges de masse et/ou des sauces de couchage.

30 Dans le cas des charges de masse, lesdites charges sont ajoutées aux fibres avant la fabrication de la feuille de papier ; on parle de charges ajoutées dans la masse, ou de

charges de masse, lors de la fabrication de la suspension fibreuse qui alimente la machine à papier, comme l'indique le document WO 99/42657. Lesdites charges peuvent être ajoutées aux fibres sous forme de suspensions de pigments et/ou de

charges minérales. On peut également ajouter aux fibres des azurants optiques. Ces derniers sont des substances fluorescentes « ajoutées aux détergents ou utilisées pour traiter les textiles ou les papiers, afin d'augmenter leur blancheur » (A Dictionary of Science, Oxford University Press, Market House Books 1999), cette blancheur étant un

5 élément fondamental pour l'utilisateur final. Les azurants optiques sont en général des molécules stylbéniques qui possèdent la propriété d'absorber une partie du rayonnement lumineux dans les longueurs d'onde de l'UV, pour la ré émettre dans le spectre visible, améliorant ainsi la blancheur du produit final. Cette blancheur est caractérisée par les facteurs de réflectance diffuse des papiers pour une longueur

10 d'onde de 457 nm, mesurés avec et sans UV, notés respectivement R_{457+UV} et R_{457-UV} ; on calcule alors la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$. Ces facteurs sont mesurés suivant la norme française NF Q 03-039 avec un spectrocolorimètre qui répond aux spécifications de la norme expérimentale NF Q 03-038. La blancheur peut également être caractérisée par le facteur $W(CIE)$ mesuré selon la norme ISO/ FDIS

15 11475.

Dans le cas des sauces de couchage, on réalise lesdites sauces en ajoutant un certain nombre d'additifs aux suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales. On utilise notamment des latex qui jouent le rôle de liant, ainsi que des azurants

20 optiques. Enfin, on peut ajouter à ces substances des composés dits « supports » ou « activateurs » des azurants optiques, au sens où ils développent l'activité desdits azurants, améliorant ainsi la blancheur du produit final.

Ainsi, pour activer l'azurage optique, il est bien connu d'incorporer dans les sauces de

25 couchage papetières un certain nombre de composés tels que par exemple l'alcool polyvinylique (APV), la carboxyméthylcellulose (CMC), la polyvinylpyrrolidone (PVP), la caséïne ou encore l'amidon, qui sont décrits dans le document « Optical Brightening of Coated Papers » (Allg. Papier-Rundschau, Nov. 5, 1982, no. 44, p. 1242.).

30 De même, le document « Effect of Polyethylene Glycols on the Properties of Coating Colors and Coating Quality » (Wochbl. Papierfabr., Feb. 15, 1978, Vol. 106, no. 3, pp. 109-112.) enseigne à l'homme du métier l'utilisation de polyéthylène glycol comme support d'azurage optique dans les sauces de couchage papetières.

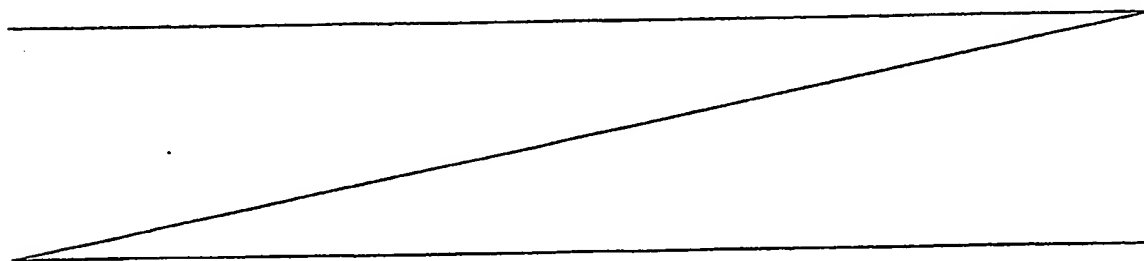
L'homme du métier connaît également le document JP 60 134096 qui décrit le couchage de papiers à partir d'une sauce de couchage contenant un liant latex à base d'un copolymère acrylique ou styrène-butadiène, des charges tels que notamment le carbonate de calcium, la craie, le talc, le kaolin, un composé stylobénique et du polyéthylène glycol. On obtient ainsi une amélioration de la blancheur des papiers.

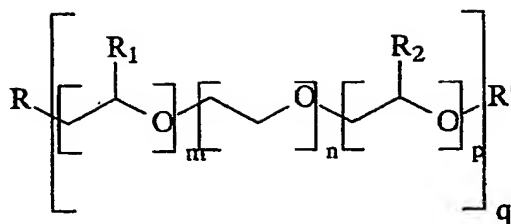
Enfin, l'homme du métier connaît le document EP 1 001 083 qui décrit une composition polymérique contenant au moins un alcool polyvinylique et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, utilisée dans les sauces de couchage papetières pour améliorer la rétention d'eau et activer l'azurage optique du produit final.

Poursuivant ses recherches en vue d'améliorer l'activation de l'azurage optique des papiers, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante, que l'utilisation dans des procédés de broyage de pigments et/ou de charges minérales, dans des procédés de dispersion de pigments et/ou de charges minérales, dans des procédés de fabrication de charges de masse, dans des procédés de fabrication de sauces de couchage, d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol sur au moins un monomère insaturé éthylénique, permet d'obtenir une augmentation de l'activation de l'azurage optique des papiers, et donc d'améliorer la blancheur du produit final.

Ainsi l'utilisation selon l'invention d'un copolymère hydrosoluble comme activateur de l'azurage optique se caractérise en ce que le copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.

De manière plus particulière, la Demanderesse a trouvé que la présence dans ledit copolymère d'au moins un monomère de formule (I) :





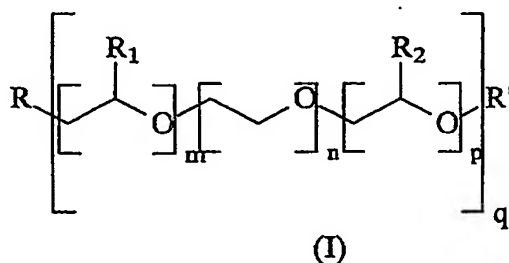
dans laquelle :

- 5 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq$
- 10 150,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable,
- appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
- 15 groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels
- que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-
- isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des
- éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des
- 20 amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes
- de carbone,

25 a permis la mise au point de copolymères comportant au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, qui conduit à une amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers.

Ainsi, selon l'invention, ledit copolymère hydrosoluble se compose :

- a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,
- 5 b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
 - R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant,
- le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

Ledit copolymère a conduit à une amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers.

Ce but est atteint grâce à l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble constitué :

- a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique, ou dicarboxylique, ou sulfonique, ou phosphorique, ou phosphonique ou leur mélange,
- b) d'au moins un monomère non ionique de formule (I),
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-

(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant,

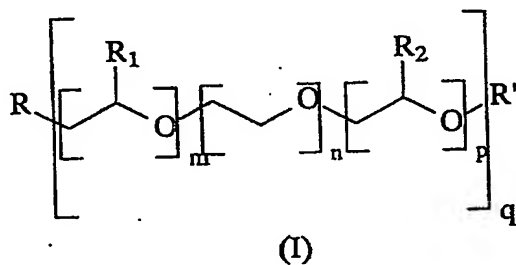
le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

L'utilisation, selon l'invention, d'un copolymère hydrosoluble, et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique conduisant à une amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers, se caractérise en ce que ledit copolymère hydrosoluble est constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide

vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant

1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

5

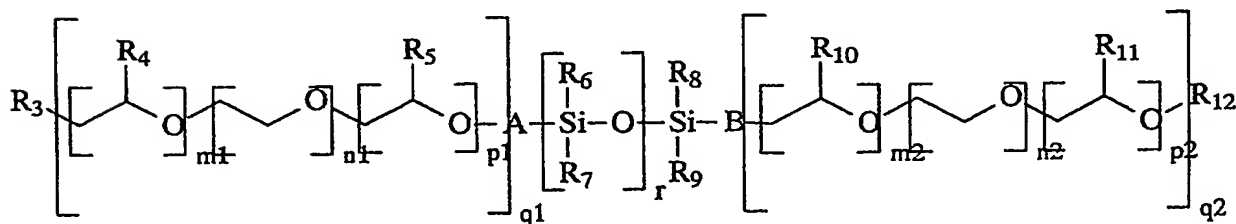
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

10

15

20

avec formule (IIa)



25

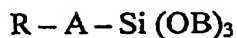
dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

20

avec formule (IIb)



25

dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

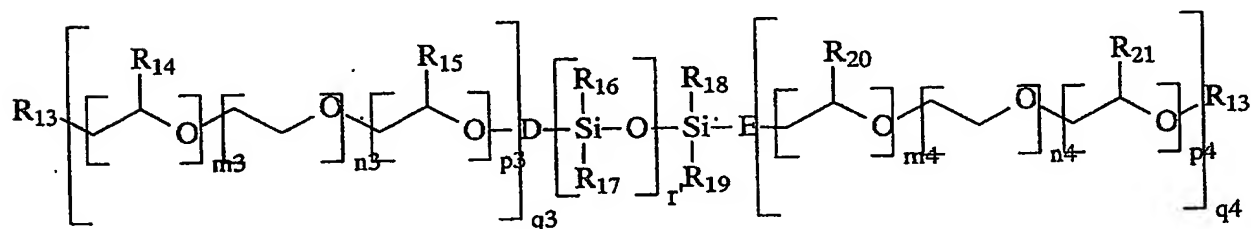
30

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

5

d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :

10



(III)

15

dans laquelle :

- m₃, p₃, m₄ et p₄ représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n₃ et n₄ représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q₃ et q₄ représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3 + n_3 + p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4 + n_4 + p_4)q_4 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des

25

éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

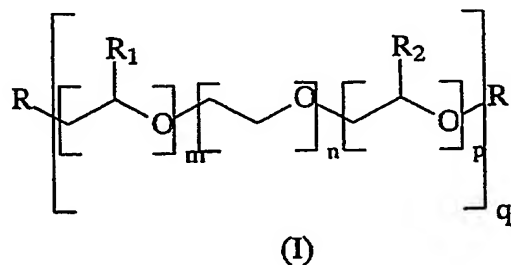
ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

Plus particulièrement l'utilisation du copolymère précité est caractérisée en ce que ledit copolymère hydrosoluble est constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- 5 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- 10 - R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
- 15 groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-
- isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des
- 20 amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

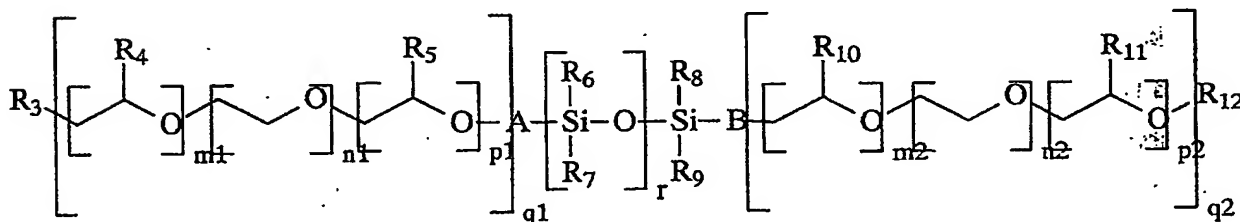
25

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-

(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique où ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'un monomère organofluoré, ou encore d'un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α-α' diméthyl-

isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5 - R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R₁₂ représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- 10 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



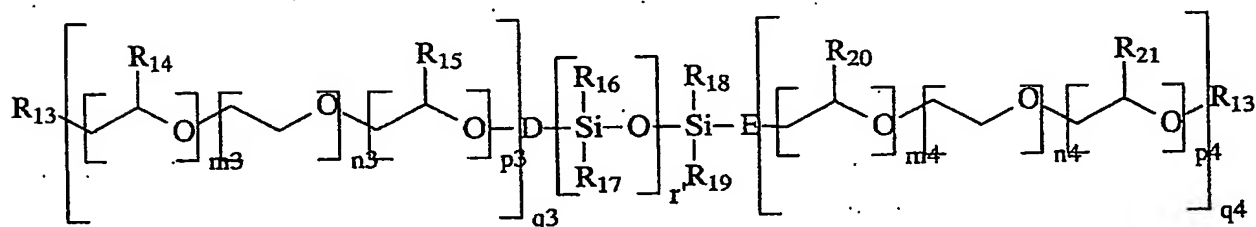
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
- 20 groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des
- 25 amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

30

- d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le

tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ et $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R16, R17, R18 et R19, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

5 le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

Le copolymère utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et
10 d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

15

Ce copolymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le
20 groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour
25 la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres
30 à chaque fonction de valence.

Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus

de l'homme du métier, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

- 5 L'une des phases correspond alors au copolymère utilisé selon l'invention comme agent permettant l'amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers.

10 L'invention concerne aussi ledit copolymère disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, permettant l'amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers, des détergents des textiles et des peintures.

15 Ainsi selon l'invention, l'agent améliorant l'activation de l'azurage optique est caractérisé en ce qu'il est le copolymère hydrosoluble précité.

La viscosité spécifique du copolymère est symbolisée par le symbole η_{sp} et est déterminée de la manière suivante.

20 On prend une solution de polymérisat de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec neutralisé à la soude et à 50 ml d'eau bipermutée. Puis, on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25°C le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le copolymère, ainsi que le temps d'écoulement du même volume d'eau bipermutée dépourvue dudit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique η_{sp} grâce à la relation suivante :

25

$$\eta_{sp} = \frac{\begin{array}{c} \text{(temps d'écoulement de} \\ \text{la solution de polymère)} \end{array} - \begin{array}{c} \text{(temps d'écoulement de} \\ \text{l'eau bipermutée)} \end{array}}{\text{temps d'écoulement de l'eau bipermutée}}$$

30

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de l'eau bipermutée pure soit d'environ 60 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

L'invention concerne aussi le procédé de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère.

5 Ce procédé de dispersion selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

10 Ce procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou
15 encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs
20 mélanges.

L'invention concerne aussi le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère.

25 Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

30 Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les

mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication de charge de masse mettant en œuvre ledit copolymère.

Ce procédé de fabrication de charge de masse selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication de sauces de couchage mettant en œuvre ledit copolymère.

Ce procédé de fabrication de sauces de couchage selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments encore appelées matières minérales, dispersées, et/ou broyées, et/ou additivées du copolymère selon l'invention, se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 3,0 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

Elles se caractérisent également en ce que la charge et/ou pigment est choisi parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces

charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane ou toute autre charge et/ou pigment habituellement mis en œuvre dans le domaine papetier ainsi que leurs mélanges.

De manière préférentielle les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention se caractérisent en ce que la matière minérale est du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

Les charges de masse selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

Les sauces de couchage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

Les papiers fabriqués et/ou couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent ledit copolymère.

Les compositions textiles selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

Les compositions détergentes selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

Les compositions de peinture selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

5

Exemple 1

10 Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de dispersion de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, cesdites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi les mesures de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Plus précisément, cet exemple a pour objet de démontrer l'efficacité d'un copolymère hydrosoluble selon l'invention contenant au
15 moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, par rapport à des polymères de l'art antérieur ne disposant pas de cette fonction greffée.

20 Dans les essais correspondants à cet exemple, on commence par disperser une suspension de matière minérale, selon une des méthodes bien connues de l'homme du métier.

La viscosité Brookfield™ desdites suspensions est déterminée comme suit.

25 La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, dans le flacon non agité, à une température de 23°C et à deux vitesses de rotation de 10 et 100 tours par minute avec le mobile adéquat. La lecture est effectuée après 1 minute de rotation. On obtient ainsi 2 mesures de viscosité Brookfield™ respectivement notées μ_{10} et μ_{100} .

30 Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et à 2 vitesses de rotation de 10 et 100 tours (μ_{10} et μ_{100}). La lecture est effectuée après 1 minute de rotation (viscosité Brookfield™ avant agitation). Les mêmes mesures de viscosité

Brookfield™ (μ_{10} et μ_{100}) sont également effectuées une fois le flacon agité pendant 5 minutes (viscosité Brookfield™ après agitation).

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

5 Dans cet exemple, chacune des sauces de couchage est réalisée en incorporant, pour 100 parts en poids de pigment sec de ladite suspension broyée de carbonate de calcium, 15 parts exprimées en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom DL920™, et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™.

10 On pourra déterminer la viscosité initiale desdites sauces de couchage selon la même méthode que celle appliquée aux suspensions aqueuses de matières minérales.

Lesdites sauces de couchage servent à coucher des feuilles de carton support fabriquées par la société CASCADES LA ROCHETTE, dont la blancheur est caractérisée par les paramètres R_{457+UV} , R_{457-UV} , ΔUV et $W(CIE)$ respectivement
 15 égaux à 70,3 - 70,0 - 0,3 et 49,4. Pour chaque essai de couchage, on dispose d'une feuille de carton support de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 223 g/m² que l'on couche avec la sauce de couchage à tester. Ledit couchage est réalisé au moyen d'une coucheuse de laboratoire à barres roulantes échangeables commercialisée par la société ERICHSEN sous le nom Mod. KCC 202™. Chaque feuille de carton est
 20 ainsi couchée à 21 g/m² puis séchée dans une étuve non ventilée pendant 5 minutes à 50°C.

Essai n°1

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,75 % en poids sec mesuré par
 25 rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'art antérieur pour disperser une suspension de carbonate de calcium, dont 75 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possédant une teneur en poids de matière sèche de 72 %.

Ledit copolymère est constitué (en poids) de 70 % d'acide acrylique et 30 %
 30 d'anhydride maléique. Il a une viscosité spécifique de 1,4 et est neutralisé par la soude.

Essai n°2

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,75 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour disperser une suspension de carbonate de calcium, dont 75 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possédant une teneur en poids de matière sèche de 72 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,2 est neutralisé par la potasse et est constitué de :

a) 13,5 % d'acide acrylique et 3,5 % d'acide méthacrylique

b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$

Pour les essais n° 1 et 2, on détermine l'extrait sec des sauces de couchage, leur pH, et leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}).

On mesure enfin pour les cartons couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre W(CIE) selon la norme ISO / FDIS 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 1 et 2 est résumé dans le tableau I.

TABLEAU I

Essais		Caractéristiques des sauces de couchage				Blancheur des cartons couchés			
Art antérieur / invention	N°	ES	pH	μ_{10}	μ_{100}	R_{457+UV}	R_{457-UV}	ΔUV	W(CIE)
Art Antérieur	1	64,8	8,1	1780	325	88,9	83,7	5,2	92,4
Invention	2	65,1	8,1	5360	860	91,6	82,9	8,7	103,9

La lecture du tableau I montre que l'utilisation du copolymère selon l'invention contenant une fonction greffée méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000, telle qu'indiquée dans l'essai n° 2 à travers la description du monomère b), permet d'améliorer l'activation de l'azurage optique et la blancheur des cartons couchés, de manière significative.

D'autre part, on constate que les viscosités Brookfield™ des sauces de couchage obtenues selon l'invention sont compatibles avec l'application industrielle usuelle.

10 Exemple 2

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi les mesures de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence du taux de monomère b) sur la blancheur des papiers couchés.

Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par broyer une suspension de matière minérale, selon la méthode suivante.

- On utilise un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes à base de zirconium de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1 millimètre.
- Le volume total occupé par le corps broyant est de 1000 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2700 g.
- La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.
- La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.
- La suspension de pigment est recyclée à raison de 40 litres par heure.
- La sortie du Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

- La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à environ 60°C.

La granulométrie desdites suspensions est déterminée comme suit.

- 5 Une heure après la fin du broyage, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont la granulométrie (exprimée en % en poids des particules inférieures à 2 micromètres) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sedigraph™ 5100.

- 10 La viscosité Brookfield™ desdites suspensions est déterminée selon la méthode décrite dans l'exemple 1.

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

- 15 Dans cet exemple, chacune des sauces de couchage est réalisée en incorporant pour 100 parts en poids de pigment sec de ladite suspension broyée de carbonate de calcium, 10 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom DL950™, et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™.

- 20 Lesdites sauces de couchage servent à coucher des feuilles de papier précouchées. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres $R_{457 + UV}$, $R_{457 - UV}$, ΔUV et $W(CIE)$ respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

- 25 Pour chaque essai de couchage, on dispose d'une feuille de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m² que l'on couche avec la sauce de couchage à tester. Ledit couchage est réalisé au moyen d'une coucheuse de laboratoire à barres roulantes échangeables commercialisée par la société ERICHSEN sous le nom Mod. KCC 202™. Chaque feuille de papier est ainsi couchée à 15 g/m² puis séchée dans une étuve non ventilée pendant 5 minutes à 50 °C.

Essai n°3

- 30 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un

diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

5

Essai n°4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

10

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 est neutralisé par la soude et est constitué de :

15

a) 89,8 % d'acide acrylique et 0,2% d'acide méthacrylique

b) 10 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

20

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°5

25

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

30

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,01 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 79,6 % d'acide acrylique et 0,4 % d'acide méthacrylique

b) 20 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R₁ représente l'hydrogène

R₂ représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 69,5 % d'acide acrylique et 0,5 % d'acide méthacrylique
- b) 30 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R₁ représente l'hydrogène

R₂ représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,56 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,5 % acide acrylique et 1,5 % acide méthacrylique

b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

5 R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°8

10 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

15 Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

Essai n°9

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

25 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,64 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 94,5 % d'acide acrylique et 0,5 % d'acide méthacrylique

b) 5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

30 R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Pour l'ensemble des essais n° 3 à 9, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2 μm , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours
5 minutes (μ_{10} et μ_{100}) déterminées à l'instant $t = 0$, puis à $t = 8$ jours, avant et après agitation.

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres $R_{457 + UV}$ et $R_{457 - UV}$ selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457 + UV} - R_{457 - UV}$, et on mesure également le paramètre $W(\text{CIE})$ selon la norme ISO / FDIS
10 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 3 à 9 est résumé dans le tableau II.

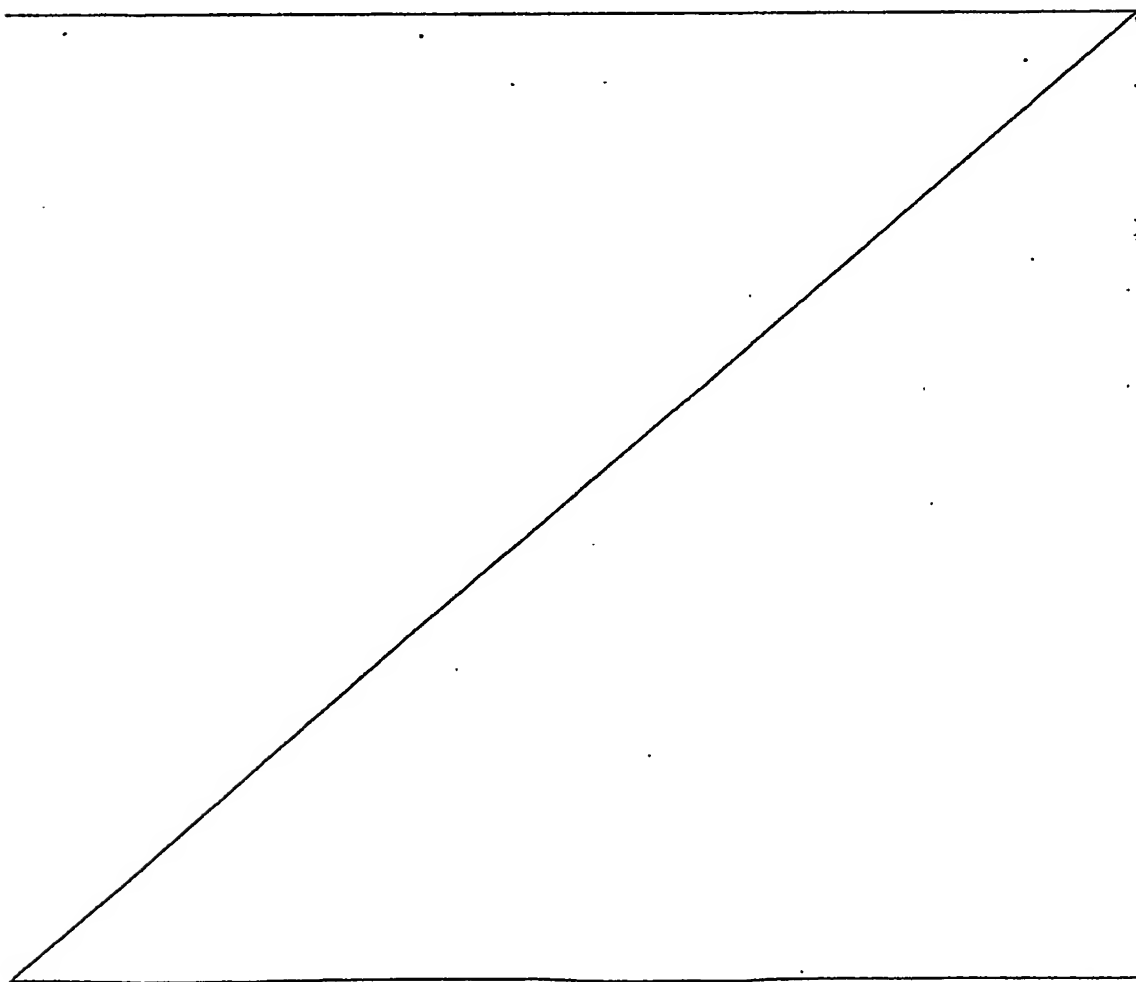


TABLEAU II

Essais	N°	Composition du polymère	η_{sp}	ES (%)	pH	Granulo- métrie	Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ -UV	Δ UV	W (CIE)
3	Art antérieur / Invention	100 % AA	0,64	75,7	9,5	89,8	510	200	3000	800	470	190	91,4	85,2	6,2	95,5
4	Art antérieur	89,8 % AA 0,2 % AMA 10 % M MePEG5000	1,08	75,9	9,9	85,9	350	170	2510	640	450	200	92,8	85,2	7,6	97,4
5	Invention	79,6 % AA 0,4 % AMA 20 % M MePEG5000	1,01	76,2	9,8	90,1	1710	610	20400	2720	2110	700	93,1	85,1	8	98,4
6	Invention	69,5 % AA 0,5 % AMA 30 % M MePEG5000	1,08	75,3	9,9	85,7	1080	410	9560	1760	1170	430	93,4	84,9	8,5	100,2
7	Invention	8,5 % AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000	1,56	75,4	8,4	76,1	1880	740	5000	2020	1660	690	92,8	85,5	7,3	101,2
8	Art antérieur	100 % AA	0,64	75,8	9,6	90,4	320	110	1210	510	400	130	91,2	85,4	5,8	95,4
9	Invention	94,5 % AA 0,5 % AMA 5 % M MePEG5000	0,96	75,9	9,4	89,3	540	220	4440	1110	790	340	93,2	85,3	7,9	98,0

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG5000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau II montre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, permettent d'apporter une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés, ainsi qu'une nette amélioration de leur blancheur et ce, quel que soit le taux du monomère b) tel que décrit dans les essais n° 4,5,6,7 et 9.

En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales stables et manipulables dans le temps.

10 Exemple 3

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour couler des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la longueur de la chaîne greffée d'alkoxy polyalkylène glycol (c'est à dire la valeur de $(m+n+p)q$ dans la formule (I) qui entre dans la description du monomère b)), ainsi que l'influence de la nature chimique de la molécule greffant ledit groupement alkoxy polyalkylène glycol à la chaîne principale du polymère.

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à couler des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m^2 . Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions $21 \times 29,7 \text{ cm}$ avec un poids spécifique de 96 g/m^2 . Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R_{457+UV} , R_{457-UV} , ΔUV et $W(CIE)$ respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

Essai n°10

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

10 Essai n°11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,84 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 18 % d'acide méthacrylique
 - b) 82 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
 - R₁ représente l'hydrogène
 - R₂ représente l'hydrogène
 - R représente le groupe méthacrylate
 - R' représente le radical méthyle
- avec $(m+n+p)q = 8$

30 Essai n°12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,78 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,3 % acide acrylique et 8,7 % d'acide méthacrylique
- b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 17$

Essai n°13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,47 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 17 % d'acide acrylique
- b) 77,6 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryuréthane, produit de la réaction du méthacrylate d'éthylène glycol et du toluène diisocyanate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

- c) 5,4 % d'acrylate d'éthyle

Essai n° 14

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient

avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph[™] 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

5 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 3,66 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 10 % d'acide acrylique

b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

10 R représente le groupement 3 isopropenyl α,α diméthylbenzyl
uréthane

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

15 Pour l'ensemble des essais n° 10 à 14, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie repérée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2 μm , leurs viscosités Brookfield[™] à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}) déterminées à l'instant $t = 0$, puis à $t = 8$ jours, avant et après agitation.

20 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre $W(\text{CIE})$ selon la norme ISO / FDIS 11475.

25 L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 10 à 14 est résumé dans le tableau III.

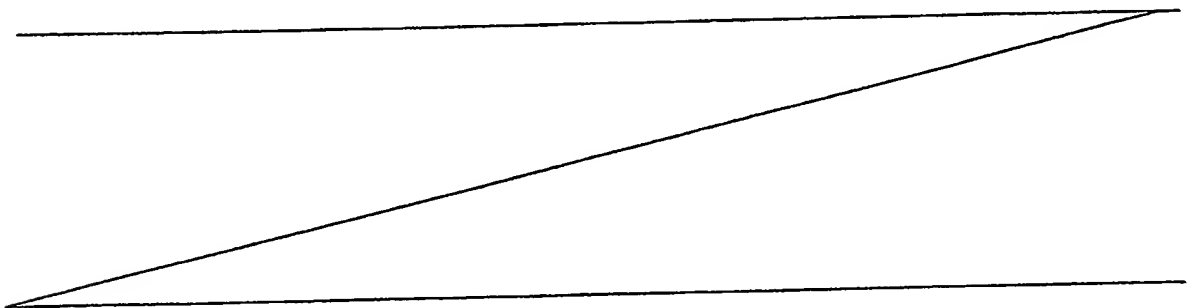


TABLEAU III

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	η_{inf} (%)	ES (%)	pH	Granulo- métrie	Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
								μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ -UV	Δ UV	W (CIE)
	10	Art antérieur	100 % AA	0,64	76,0	9,4	60,2	400	140	670	320	330	130	91,4	84,9	6,5	95,7
	11	Invention	18 % AMA 82 % M MePEG350	0,84	75,3	8,8	60,4	390	290	18750	2030	7540	890	96,5	85,5	11	110,9
	12	Invention	8,3 % AA 8,7 % AMA 83 % M MePEG750	0,78	75,9	9,0	60,5	190	150	1440	460	220	160	95,6	85,0	10,6	109,5
	13	Invention	17 % AA 77,6 % MAEG- TDI-MePEG5000 5,4%AE	1,47	75,7	9,3	63,4	300	190	3800	820	590	280	96,1	85,0	11,1	112,6
	14	Invention	10 % AA 90 % IDMBI MePEG5000	3,66	75,3	8,6	60,6	1630	460	12300	1500	2960	740	95,0	85,3	9,7	109,0

AA désigne :

AMA désigne :

AE désigne :

M MePEG350 désigne :

M MePEG750 désigne :

MAEG-TDI-MePEG5000 désigne :

IDMBI MePEG5000 désigne :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

l'acrylate d'éthyle

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 350

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750

le méthacrylate d'uréthane, produit de la réaction du méthacrylate d'éthylène glycol, du toluène diisocyanate

et du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

le produit de la réaction du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000 avec le 3 isopropenyl α, α diméthylbenzyl isocyanate

La lecture du tableau III démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur et ce, pour différentes natures du monomère b) contenant le groupement alkoxy polyalkylène glycol d'une part, et d'autre part pour une valeur de $(m+n+p)q$ comprise entre 5 et 150, dans la définition du monomère b) tel que décrit à travers la formule (I).

En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales stables et manipulables dans le temps.

Exemple 4

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la nature du monomère choisi parmi les constituants c) et d) du copolymère selon l'invention.

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m². Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m². Leur blancheur est caractérisée par les paramètres $R_{457 + UV}$, $R_{457 - UV}$, ΔUV et $W(CIE)$ respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

Essai n°15

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

10 Essai n°16

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,74 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :

R représente le groupe vinylique

B représente le radical éthyle

30 Essai n°17

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient

avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,88 est neutralisé par la soude et est constitué de :

5

- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique
- b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

10

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

- c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :

R représente le groupe méthacrylate

15

A représente une chaîne propyle

B représente le radical méthyle

Essai n°18

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

25

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 3,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique
- b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

30

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :

R représente le groupe méthacrylate

A représente une chaîne propyle

B représente le radical méthyle

5

Essai n°19

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

10

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,99 est neutralisé par la soude et est constitué de :

15

a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

20

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :

R représente le groupe méthacrylate

A représente une chaîne propyle

25

B représente le radical méthyle

Essai n°20

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

30

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,74 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- 5 a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique
 b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- R₁ représente l'hydrogène
 R₂ représente l'hydrogène
 R représente le groupe méthacrylate
 R' représente le radical méthyle
 avec $(m+n+p)q = 113$
- 10 c) 3 % d'acrylate de 2 éthyl perfluoro alkyle constitué d'un motif contenant 21 atomes de fluor et 10 atomes de carbone

Essai n°21

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

20 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,78 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique
 b) 68,9 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- R₁ représente l'hydrogène
 R₂ représente l'hydrogène
 R représente le groupe méthacrylate
 R' représente le radical méthyle
 avec $(m+n+p)q = 113$
- et 3% d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- 25 R₁ représente le radical méthyle
 R₂ représente l'hydrogène
 R représente le groupe méthacrylate
 R' représente le radical butyle
 avec $(m+n+p)q = 32$
- 30

d) 0,3 % de diméthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n°22

- 5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.
- 10 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,80 est neutralisé par la soude et est constitué de :
- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique
 - b) 68,9 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
 - 15 R_1 représente l'hydrogène
 - R_2 représente l'hydrogène
 - R représente le groupe méthacrylate
 - R' représente le radical méthyle
 - avec $(m+n+p)q = 113$
 - et 3% d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
 - 20 R_1 représente le radical méthyle
 - R_2 représente l'hydrogène
 - R représente le groupe méthacrylamido
 - R' représente le radical méthyle
 - avec $(m+n+p)q = 22$
 - d) 0,3 % d'un monomère de formule (III) dans laquelle :
 - 25 R_{13} représente le radical méthacrylate de propyle
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} représentent le groupement méthyle
 - D et E ne sont pas présents
 - $m_3 = n_3 = p_3 = m_4 = n_4 = p_4 = 0$
 - 30 $r' = 14$

Pour l'ensemble des essais de n° 15 à 22, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids

de particules inférieures à 1 et 2 μm , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}) déterminées à l'instant $t = 0$, puis à $t = 8$ jours, avant et après agitation.

- 5 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre $W(\text{CIE})$ selon la norme ISO / FDIS 11475.

- 10 L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 15 à 22 est résumé dans le tableau IV.

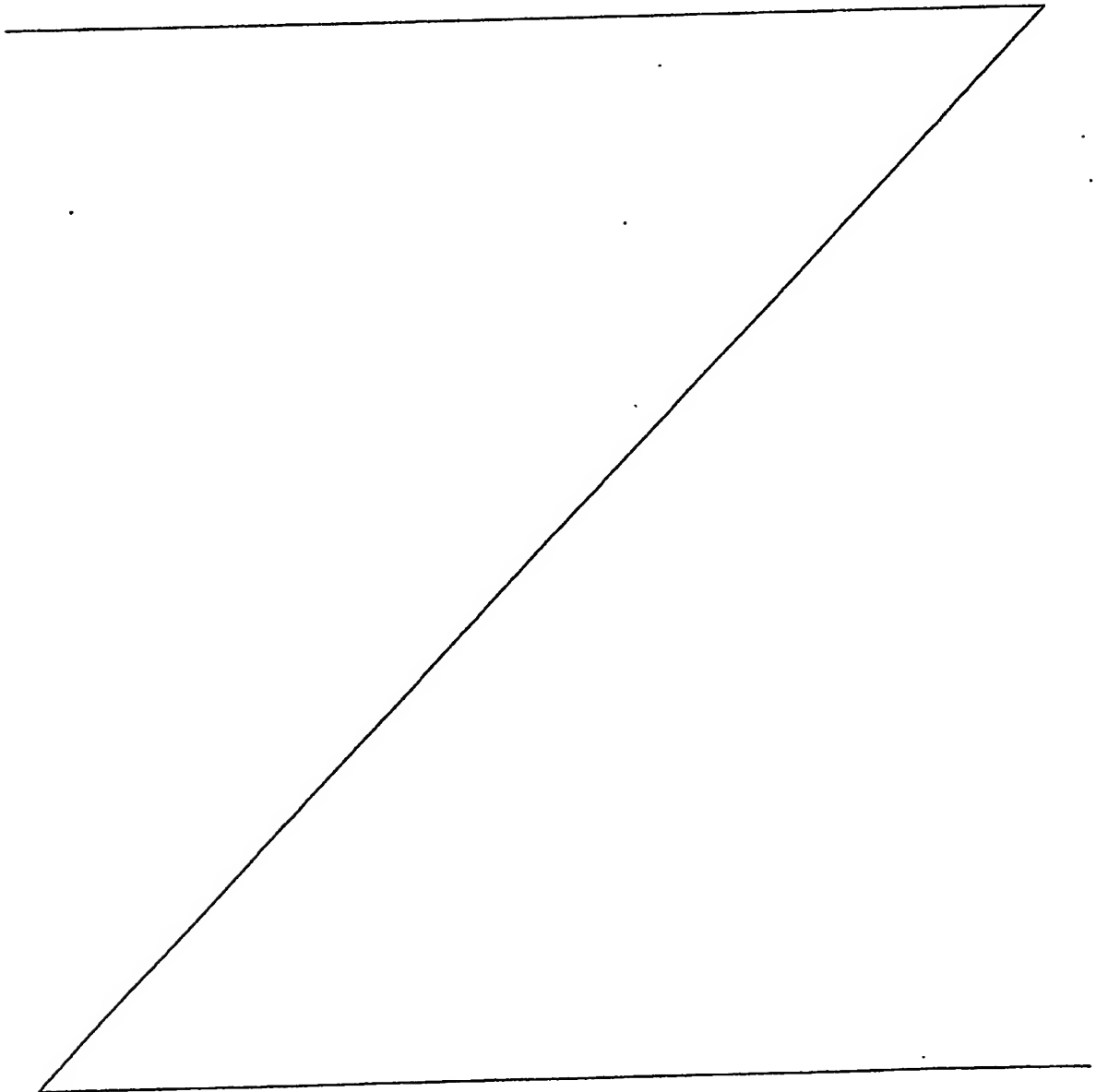


TABLEAU IV

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	η_{sp} (%)	ES (%)	pH	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							% < 2 µm	% < 1 µm	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ -UV	Δ UV	W (CIE)
	15	Art antérieur	100% AA	0,64	76,0	9,0	90,1	59,6	390	150	1000	360	310	140	91,1	85,0	6	93
	16	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % vinyl triéthoxy silane	2,74	76,5	9,3	79,1	46,1	1930	560	16000	2030	1670	570	94,8	85,4	9,4	107,1
	17	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % 3-méthacryloxy propyl triméthyl silane	2,88	75,4	9,1	78,3	45,3	810	320	8480	1340	940	380	95,0	85,4	9,6	107,6
	18	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % 3-méthacryloxy propyl triméthyl silane	3,52	76,1	9,2	75,8	44,1	1890	560	13980	1850	1120	420	94,8	85,2	9,4	107
	19	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 72,2 % M MePEG 5000 3 % 3-méthacryloxy propyl triméthyl silane	1,99	75,3	9,0	81,1	48,3	750	290	8080	1430	1340	430	95	85,6	9,6	107,3
	20	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % acrylate de 2-éthyl perfluoro alkyle	2,74	76,2	9,3	80,5	47,8	2390	680	14880	1900	1960	610	94,8	85,4	9,4	107,1

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG5000 :

désigne le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

TABLEAU IV (suite)

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	η_{sp}/c (%)	pH	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
						% < 2 µm	% < 1 µm	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ -UV	Δ UV	W (CIE)
21		Invention	11,8 % AA 16 % AMA 68,9 % M MePEG 5000 3 % méthacrylate de butoxy 16 OE 16 OP 1700 0,3 % diméthacrylate d'éthylène glycol	2,78 76,3	9,2	82,6	49,9	3460	820	15560	2210	4160	1020	93,8	85,4	8,4	104,4
22		Invention	11,8 % AA 16 % AMA 68,9 % M MePEG 5000 3 % méthacrylamido méthoxy OE 19 OP3 0,3 % diméthacrylate de siloxane de poids moléculaire 1100	2,80 76,4	9,4	78,6	46,5	1980	570	11520	1840	1760	580	94,5	85,4	9,1	106,5

AA désigne :

AMA désigne :

M MePEG5000 :

méthacrylate de butoxy 16 OE 16 OP 1700 désigne :

méthacrylamido méthoxy OE 19 OP3 désigne :

diméthacrylate de siloxane de poids moléculaire 1100 désigne :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

désigne le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

le monomère b) du copolymère selon l'invention tel que décrit dans l'essai 21

le monomère b) du copolymère selon l'invention tel que décrit dans l'essai 22

le monomère d) du copolymère selon l'invention tel que décrit dans l'essai 22

La lecture du tableau IV démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur et ce, pour différents monomères c) ou d) du copolymère selon l'invention.

5 En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales stables et manipulables dans le temps.

10 Exemple 5

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées
15 pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la viscosité spécifique du copolymère selon l'invention, pour une composition monomérique constante.

20 Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à
25 coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m². Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m². Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R_{457 + UV}, R_{457 - UV}, ΔUV et W(CIE) respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

30

Pour les essais n° 23 à 28, la composition en poids du copolymère selon l'invention est constante et égale à :

a) 18,6 % d'acide acrylique et 1,4 % d'acide méthacrylique

b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

5

Essai n°23

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

10

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,77 est neutralisé par la soude.

15

Essai n°24

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

20

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,00 est neutralisé par la soude.

25

Essai n°25

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

30

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,40 est neutralisé par la soude.

Essai n°26

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient
 5 avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,72 est neutralisé par la soude.

10 Essai n°27

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient
 15 avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 4,79 est neutralisé par la soude.

Essai n°28

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids
 25 de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 7,85 et est neutralisé par la soude.

Les copolymères selon l'invention tels que décrits dans les essais n° 23 à 28 sont comparés dans cet exemple au polymère de l'art antérieur décrit dans l'essai n° 10 de
 30 l'exemple 3.

Pour l'ensemble des essais de n° 23 à 28, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2 μm , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours

minutes (μ_{10} et μ_{100}) déterminées à l'instant $t = 0$, puis à $t = 8$ jours, avant et après agitation.

- 5 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+uv} et R_{457-uv} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+uv} - R_{457-uv}$, et on mesure également le paramètre $W(CIE)$ selon la norme ISO / FDIS 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 23 à 28 est résumé dans le tableau V.

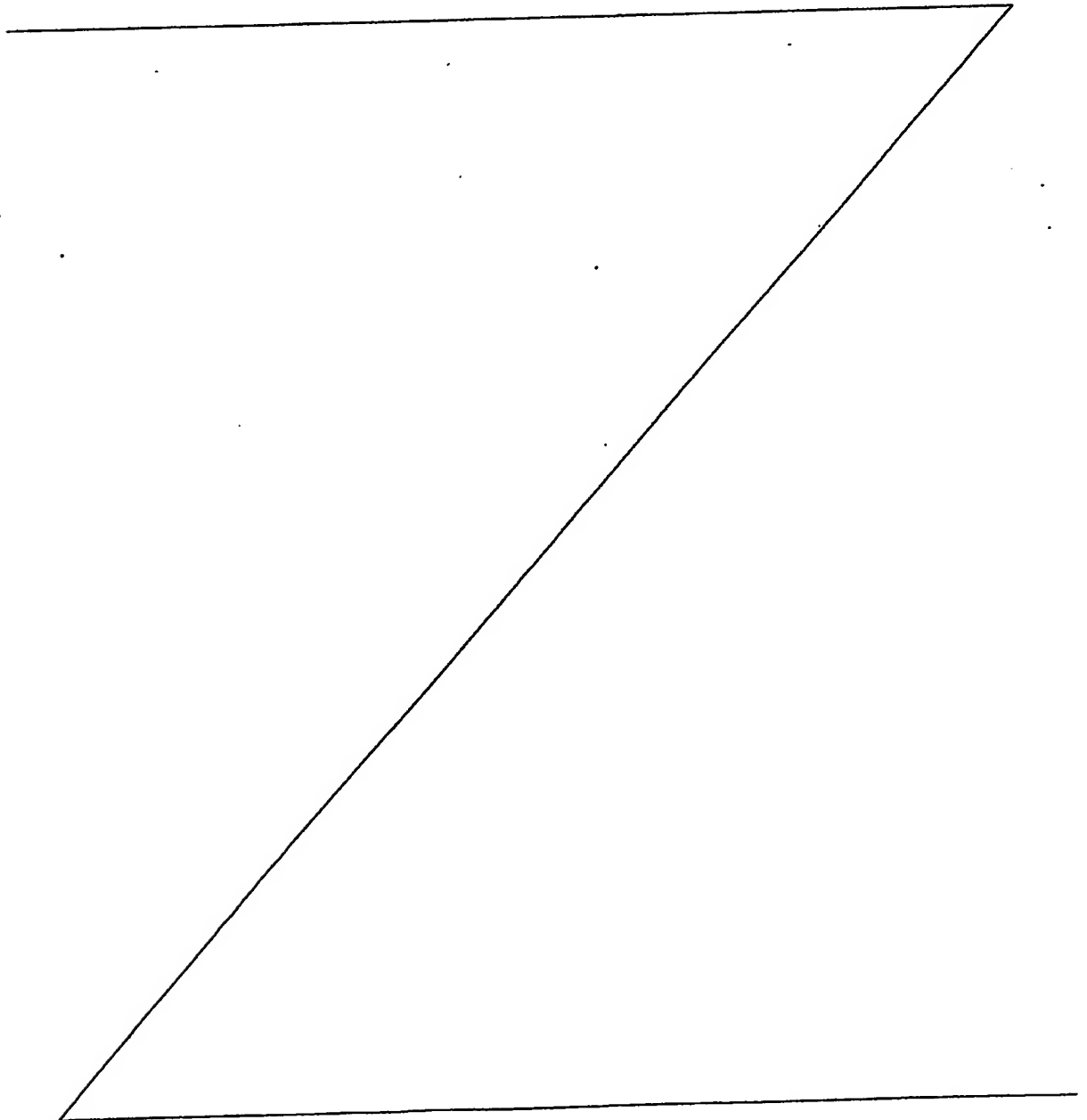


TABLEAU V

Essais		Composition du polymère	η_{sp} et (%)	pH	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur				
N°	Art antérieur / Invention				%<2 µm	%<1 µm	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ -UV	Δ UV	W (CIE)	
10	Art antérieur	100 % AA	0,64	76,0	9,4	60,2	37	400	140	670	320	330	130	91,4	84,9	6,5	95,7
23	Invention	18,6 % AA	0,77	75,5	8,8	47,5	25,5	6380	1220	10800	2090	6680	1320	96,7	84,9	11,8	113,8
24	Invention		1,00	75,0	9,1	59,4	34,4	160	140	1880	600	250	190	96,2	84,8	11,4	112,7
25	Invention		1,40	75,2	9,2	65,3	37,9	270	160	1880	580	320	180	96,9	84,9	12	114,9
26	Invention	1,4 % AMA	2,72	75,4	9,4	57,2	30,4	810	310	5200	1150	990	350	96,9	84,8	12,1	115,1
27	Invention		4,79	54,7	9,2	54,7	28,9	1270	360	8600	1220	990	330	97,3	85,9	11,4	114,7
28	Invention	80 %M MePEG5000	7,85	75,5	9,7	52,6	27,4	380	190	4660	970	530	240	97,8	85,8	12	114,9

AA désigne :

AMA désigne :

M MePEG5000 désigne :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau V démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur, pour une large gamme de viscosité spécifique allant de 0,5 à 8.

5 En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales stables et manipulables dans le temps.

Exemple 6

10

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, cesdites sauces étant utilisées pour couler des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la composition monomérique d'un copolymère selon l'invention, pour un taux constant de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

15

20 Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à couler des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m². Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m². Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R_{457 + UV}, R_{457 - UV}, ΔUV et W(CIE) respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

25

30

Essai n°29

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon

l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

5. Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

Essai n°30

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

- 15 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,34 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,6 % d'acide acrylique et 1,4 % d'acide méthacrylique

b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

20 R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

c) 10 % d'acrylamide

25

Essai n°31

30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,24 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,6 % d'acide acrylique, 1,4 % d'acide méthacrylique et 10 % d'acide itaconique
 - b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
 - R_1 représente l'hydrogène
 - R_2 représente l'hydrogène
 - R représente le groupe méthacrylate
 - R' représente le radical méthyle
- avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°32

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,38 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,6 % d'acide acrylique, 1,4 % d'acide méthacrylique et 10 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol
 - b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
 - R_1 représente l'hydrogène
 - R_2 représente l'hydrogène
 - R représente le groupe méthacrylate
 - R' représente le radical méthyle
- avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°33

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm

déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,24 est neutralisé par la soude et est constitué de :

5 a) 8,6 % d'acide acrylique, 1,4 % d'acide méthacrylique et 10 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique

b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R₁ représente l'hydrogène

R₂ représente l'hydrogène

10 R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°34

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids

20 de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,92 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 20 % d'acide méthacrylique

b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

25 R₁ représente l'hydrogène

R₂ représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

30

Les copolymères selon l'invention tels que décrits dans les essais n° 30 à 33 sont comparés dans cet exemple au polymère de l'art antérieur décrit dans l'essai n° 10 de l'exemple 3. Le copolymère selon l'invention tel que décrit dans l'essai n° 34 est

comparé dans cet exemple au polymère de l'art antérieur décrit dans l'essai n° 29 de cet exemple. En effet, comme on le voit dans le tableau de valeurs correspondant, on compare des polymères ayant permis d'obtenir des suspensions de matière minérale de granulométries semblables.

5

Pour l'ensemble des essais n° 30 à 34, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2 μm , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}) déterminées à l'instant $t = 0$, puis à $t = 8$ jours, avant et après agitation.

10

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre $W(\text{CIE})$ selon la norme ISO / FDIS 11475.

15

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 30 à 34 est résumé dans le tableau VI.

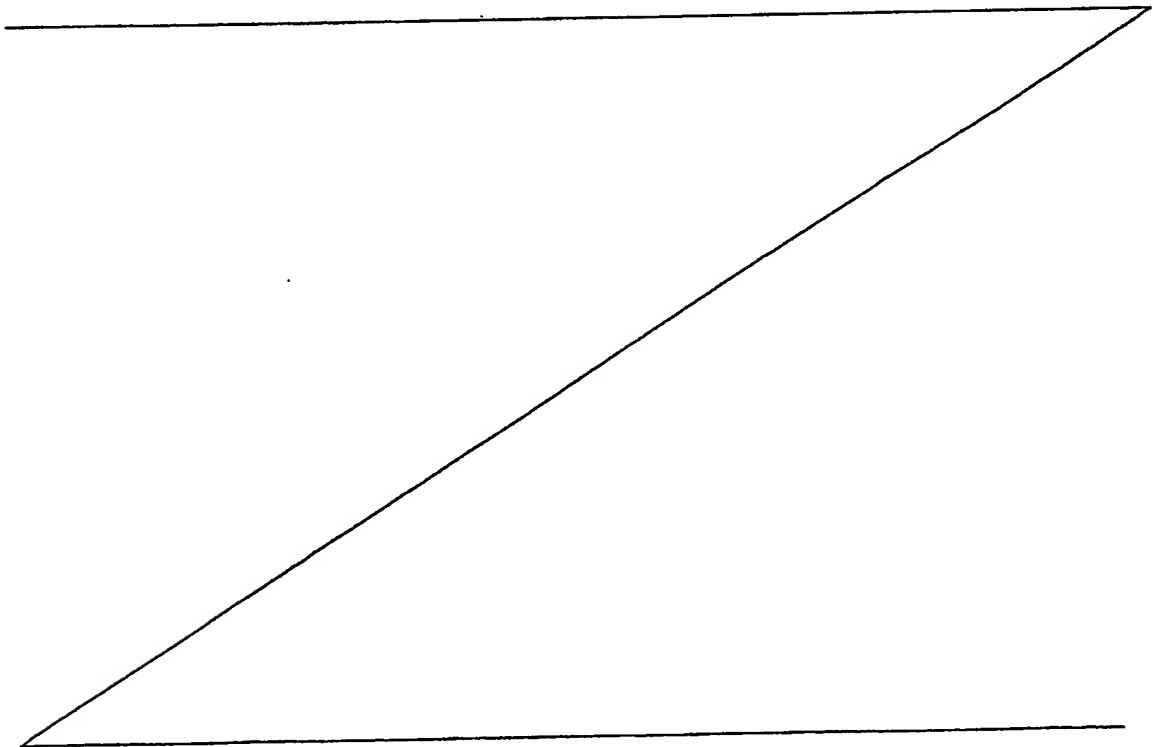


TABLEAU VI

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	η_{sp}/c	ES (%)	pH	Granulométrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							% < 2 μm	% < 1 μm	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ -UV	Δ UV	W (CIE)
	10	Art antérieur	100 % AA	0,64	76,0	9,4	60,2	37	400	140	670	320	330	130	91,4	84,9	6,5	95,7
	30	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % Acrylamide 80 % M MePEG5000	1,34	75,4	8,6	62,2	35,9	240	170	2000	720	390	230	97,1	85,1	12	114,9
	31	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % Acide Itaconique 80 % M MePEG5000	1,24	75,9	9,0	61,6	34	260	150	1320	570	370	180	97,2	84,7	12,5	115,6
	32	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % Phosphate de MAEG 80 % M MePEG5000	1,38	75,6	9,0	58,7	31,8	300	170	1480	420	280	170	97,0	84,8	12,2	115,0
	33	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % AMPS 80 % M MePEG5000	1,24	75,4	8,7	58,7	31,6	210	180	1380	610	350	220	97,1	85,1	12	111,5
	29	Art antérieur	100 % AA	0,64	75,7	9,5	82,8	50,0	450	180	2700	600	410	150	91,0	85,0	6,0	95,2
	34	Invention	20 % AMA 80 % M MePEG5000	1,92	75,8	8,9	81,2	48,7	1220	450	12900	2040	2920	780	96,8	85,5	11,3	113,8

AA désigne :

AMA désigne :

Phosphate de MAEG désigne :

AMPS désigne :

M MePEG5000 désigne :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol

l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau VI démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur, pour un taux constant de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000 et

5 ce, pour une large variété de compositions monomériques.
En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales stables et manipulables dans le temps.

10

Exemple 7

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions

15 ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour couler des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence du taux et de la nature du système de neutralisation du copolymère selon l'invention, pour une composition monomérique constante.

20

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées

25 selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à couler des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m². Lesdites feuilles sont des feuilles de papier pigmentées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 76 g/m². Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R_{457 + uv}, R_{457 - uv}, ΔUV et W(CIE) respectivement

30 égaux à 90,9 - 83,8 - 7,1 et 103,6.

Pour les essais n° 36 à 39 et 41 à 44, la composition du copolymère selon l'invention est constante et fixée en poids à :

a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

b) 72,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

5

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 8$

Essai n°35

10

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et

15

possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.
Ledit homopolymère qui a une viscosité spécifique de 0,64 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 70 % d'ions sodium et 30 % d'ions calcium pour cet essai.

20

Essai n°36

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

25

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est totalement neutralisé par l'ion potassium pour cet essai.

30

Essai n°37

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient

avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

5 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 70 % d'ions sodium et 30 % d'ions calcium pour cet essai.

Essai n°38

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

15 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 50 % d'ions sodium et 50 % d'ions magnésium pour cet essai.

Essai n°39

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

25 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par l' amino méthyl propanol pour cet essai.

Essai n°40

30 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un

diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère qui a une viscosité spécifique de 0,64 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 70 % d'ions sodium et 30 % d'ions calcium pour cet essai.

Essai n°41

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, n'est pas neutralisé pour cet essai (toutes ses fonctions carboxyliques restent acides):

Essai n°42

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est totalement neutralisé par la triéthanolamine pour cet essai.

Essai n°43

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids

de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est totalement neutralisé par l'ion ammonium pour cet essai.

5

Essai n°44

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

10

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé à 50 % par l'ion potassium, 50 % de ses fonctions restant acides.

15

Pour l'ensemble des essais de n° 35 à 44, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2 μm , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}) déterminées à l'instant $t = 0$, puis à $t = 8$ jours, avant et après agitation.

20

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre $W(\text{CIE})$ selon la norme ISO / FDIS 11475.

25

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 35 à 44 est résumé dans le tableau VII.

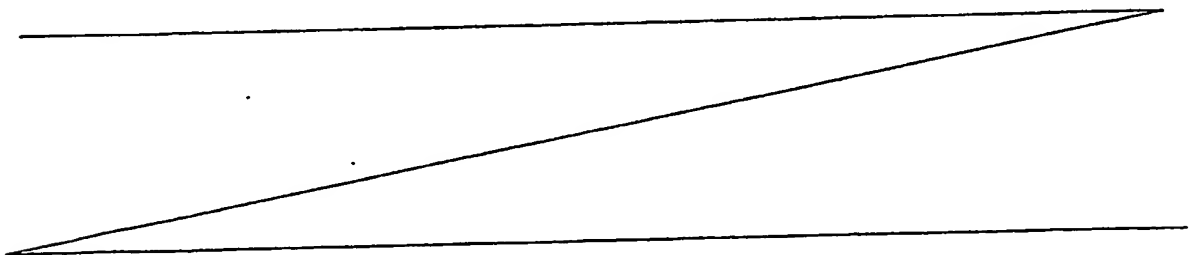


TABLEAU VII

N°	Essais	Composition du polymère	Neutrali- sation	η_{sp}/c (%)	pH	Granulo- métrie	Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ -UV	Δ UV	W (CIE)
35	Art antérieur / Invention	100 % AA	70%Na 30%Ca	0,64	75,5	9,5	310	120	2690	600	290	130	94,0	85,4	8,536	107,7
36	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 72,2% M MePEG350	100%K	1,08	75,9	9,1	2330	890	18000	4300	7500	1070	95,6	85,1	10,5	110,7
37	Invention		70%Na 30%Ca	1,08	76,0	8,7	2090	560	10200	1470	1690	580	96,0	85,4	10,6	111,2
38	Invention		50%Na 50%Mg	1,08	76,7	8,9	660	280	8440	1340	1220	460	96,0	85,2	10,8	111,9
39	Invention		100%AMP	1,08	75,8	9,2	5500	1350	15000	3240	7800	1850	96,3	85,3	11,0	114,5
40	Art antérieur	100 % AA	70%Na 30%Ca	0,64	75,1	9,5	330	120	420	220	230	110	95,0	85,9	10,1	111,2
41	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 72,2% M MePEG350	Non neutralisé	1,08	75,1	7,7	1830	410	3480	780	970	280	96,2	84,8	11,4	113,8
42	Invention		100%TEA	1,08	75,2	8,3	550	220	2900	680	970	290	97,0	84,7	11,3	112,0
43	Invention		100%NH4	1,08	75,5	8,6	1340	500	5800	1490	3140	780	96,2	85,1	11,1	112,2
44	Invention		50%K	1,08	76,3	8,5	670	270	3880	830	660	270	96,3	84,9	11,4	112,7

AA désigne :

AMA désigne :

M MePEG350 désigne :

AMP désigne :

TEA désigne :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 350

l'acide méthacrylique

l'acide méthacrylique

la triéthanolamine

La lecture du tableau VII démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur, pour une composition monomérique constante et ce, pour différents taux et nature du système de neutralisation envisagé.

En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales stables et manipulables dans le temps.

Exemple 8

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de fabrication de charges de masse. Il concerne également l'utilisation des charges de masse ainsi obtenues dans la fabrication du papier. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme améliorant l'activation de l'azurage optique et la blancheur des papiers fabriqués.

Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par broyer une suspension de matière minérale, selon la méthode décrite pour l'exemple 2. La charge minérale est du carbonate de calcium. On utilise à chaque essai une quantité constante d'agent d'aide au broyage qui est soit un copolymère selon l'invention, soit un agent d'aide au broyage de l'art antérieur; cette quantité est égale à 0,35 % en poids sec de copolymère mesurée par rapport au poids sec de charge minérale. On détermine la granulométrie de ladite suspension à l'aide d'un granulomètre Sedigraph™ 5100. On mesure également sa viscosité Brookfield™ à 10 et 100 tours/minutes (μ_{10} et μ_{100}), à $t = 0$, puis après 8 jours avant et après agitation, selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2.

Après les mesures de viscosité Brookfield™ à $t = 0$, on utilise la charge de masse pour fabriquer une feuille de papier selon la méthode suivante.

On dispose d'une pâte qui est un mélange à 30 % en poids de fibres de résineux et à 70 % en poids de fibres d'eucalyptus. Cette pâte est raffinée en pile Valley à 30 °SR, la concentration du raffinage étant de 16 g/l. Ladite pâte est contenue dans un bol de formette de type Franck. On incorpore dans cette pâte 1 % en poids (par rapport au poids sec total de fibres) d'azurant optique qui est le produit Blancophor P 01™ commercialisé par la société BAYER. On introduit ensuite 0,6 % en poids, par rapport au poids sec total de fibres, de la colle Keydime™ C222 commercialisée par la société EKA CHEMICAL. On ajoute ensuite la charge sous forme de suspension aqueuse, à un taux de 30 % en poids sec par rapport au poids sec total de fibres. On effectue une dilution de manière à obtenir une feuille avec un grammage final de 80 g/m². On introduit également un système de rétention du type amidon cationique / polyacrylamide. L'amidon cationique est le Hi-Cat™ 5283 commercialisé par la société ROQUETTE et le polyacrylamide est le Percol™ 178 commercialisé par la société CIBA. La quantité d'agent de rétention est ajustée de manière à avoir un pourcentage de charges résiduelles de 20 % en poids dans la feuille obtenue.

On mesure enfin pour les papiers fabriqués les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre W(CIE) selon la norme ISO / FDIS 11475.

Essai n° 45

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

Essai n° 46

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport

au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,10 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 14,1 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique

b) 82,5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$

Essai n° 47

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,49 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 13,7 % d'acide acrylique et 3,3 % d'acide méthacrylique

b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n°48

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,27 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Essai n° 49

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 μm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,56 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Pour les essais n° 45 à 49, on détermine la granulométrie des suspensions broyées de charge minérale repérée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2 μm , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}) déterminées à l'instant $t = 0$, puis à $t = 8$ jours, avant et après agitation.

- 5 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre $W(\text{CIE})$ selon la norme ISO / FDIS 11475.
- 10 L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 45 à 49 est résumé dans le tableau VIII.

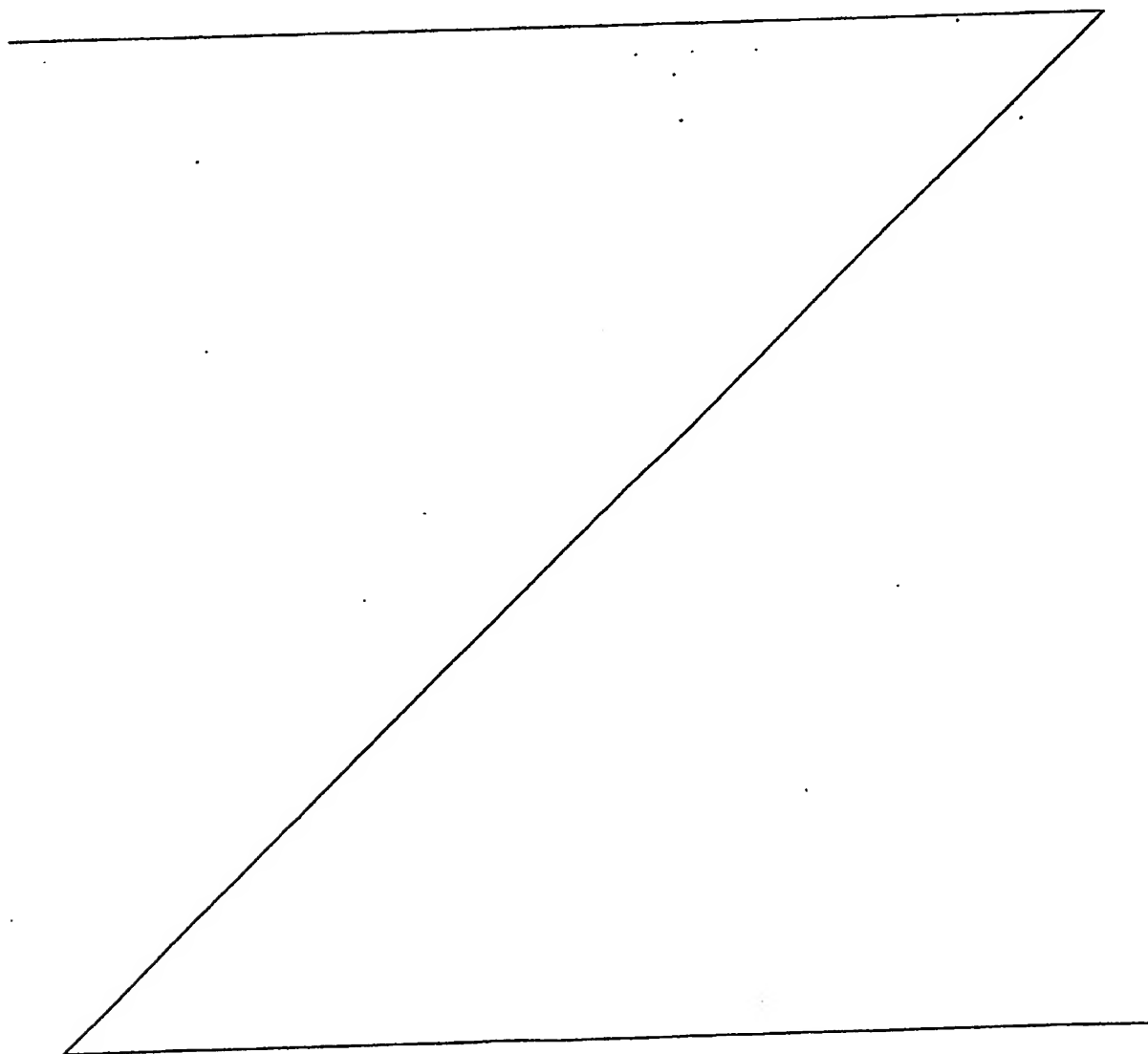


TABLEAU VIII

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	η_{sp}	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Azuration optique	Blan- cheur
					%<2 µm	%<1 µm	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀	µ ₁₀	µ ₁₀₀		
	45	Art antérieur	100 % AA	0,64	59,0	29,1	120	110	sédimentation		130	110	8,0	98,5
	46	Invention	14,1 % AA 3,4 % AMA 82,5 % M MePEG2000	1,10	58,4	28,3	450	110	1380	220	540	120	8,6	102,0
	47	Invention	13,7 % AA 3,3 % AMA 83 % M MePEG5000	1,49	59,0	28,5	4440	580	4640	620	3250	490	8,8	101,8
	48	Invention	8,5 % AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000	1,27	59,1	29,5	1160	230	1560	280	480	160	8,5	99,8
	49	Invention	8,5 % AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000	1,56	59,4	29,3	2500	490	2880	430	1620	340	8,4	99,5

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG2000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000

M MePEG5000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau VIII démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de fabrication de charges de masse, conduisent à une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers fabriqués et de leur blancheur. En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales stables et manipulables dans le temps.

Exemple 9

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme additifs dans un procédé de fabrication de sauces de couchage. Il concerne également l'utilisation des sauces de couchage ainsi obtenues dans la fabrication de papier couché. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers couchés ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme améliorant l'activation de l'azurage optique et la blancheur des papiers couchés.

Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par mélanger selon des procédés connus de l'homme du métier, une suspension de carbonate de calcium commercialisée par la société OMYA sous le nom Setacarb™, et une suspension de kaolin commercialisée par la société HUBER sous le nom Hydragloss™ 90. On réalise ensuite la sauce en incorporant, pour 100 parts en poids de pigment sec, 10 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL950™ et 1 part en poids en l'état d'azurant optique qui est le Blancophor P™ commercialisé par la société BAYER. On ajoute alors, éventuellement, 1 demi part exprimée en poids sec d'un support d'azurage optique connu de l'homme de métier, qui est l'alcool polyvinylique commercialisé sous le nom Mowiol™ 4-98 par la société CLARIANT. On ajoute alors ou non un copolymère selon l'invention, dans des proportions qui seront précisées pour chacun des essais.

On utilise ensuite ces sauces pour coucher des feuilles de papier selon la méthode décrite à l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m². Lesdites feuilles sont

des feuilles de papier pigmentées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 76 g/m². Leur blancheur est caractérisée par les paramètres $R_{457 + UV}$, $R_{457 - UV}$, ΔUV et $W(CIE)$ respectivement égaux à 90,9 - 83,8 - 7,1 et 103,6.

5 Essai n° 50

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 9.

10 Essai n° 51

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 9.

15 Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 1,5 parts exprimées en poids sec d'un copolymère selon l'invention.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 14,2 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique
- b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

20

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$

25

Essai n° 52

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 9.

30

Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 1 part exprimée en sec d'un copolymère selon l'invention.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 4,83 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique

b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$

Essai n° 53

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 9.

Il met également en œuvre 0,5 parts exprimées en poids sec d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique.

Essai n° 54

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 9.

Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 0,5 parts en poids sec d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique, ainsi que 0,9 parts en poids sec d'un copolymère selon l'invention.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 14,2 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique

b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$

Essai n° 55

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange

précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 9.

Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 0,5 parts en poids sec d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique, ainsi que 1 part en poids sec d'un copolymère selon l'invention.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 4,83 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique
 - b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
 - R₁ représente l'hydrogène
 - R₂ représente l'hydrogène
 - R représente le groupe méthacrylate
 - R' représente le radical méthyle
- avec $(m+n+p)q = 45$

Pour les essais n° 48 à 53, on détermine la viscosité des sauces obtenues à $t = 0$, à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}).

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre $W(CIE)$ selon la norme ISO / FDIS 11475.

On détermine également la valeur de la rétention d'eau pour chaque sauce de couchage, selon la méthode décrite dans le document EP 1 001 083.

La sauce de couchage est soumise à une pression de 7 bars dans un cylindre standardisé, équipé d'une surface de type papier filtre capable de laisser passer l'eau. On détermine alors le volume de filtrat de sauce collecté après 20 minutes ($V_{20 \text{ min}}$ en millilitres) ainsi que le temps à partir duquel la première goutte traverse le papier filtre ($t_{1^{\text{ère}} \text{ goutte}}$ en minutes). La rétention est d'autant meilleure que la valeur de $V_{20 \text{ min}}$ est faible et que la valeur de $t_{1^{\text{ère}} \text{ goutte}}$ est élevée.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 50 à 55 est résumé dans le tableau IX.

TABLEAU IX

		Essais					
		Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention	Invention	Invention
Formulation de la sauce	Composants chimiques	50	51	53	52	54	55
	Setacarb™	80	80	80	80	80	80
	Hydragloss™ 90	20	20	20	20	20	20
	DL950™	10	10	10	10	10	10
Azurant optique	Blancophor P™	1	1	1	1	1	1
	PVA 4-98™	0	0	0,5	0	0,5	0,5
Support d'azurant optique	Polymère	0	1,5	0	0	0,9	0
	13,6 % AA 3,4 % AMA 83 % M MePEG2000 ($\eta_{\text{sp}} = 14,2$)						
	13,6 % AA 3,4 % AMA 83 % M MePEG2000 ($\eta_{\text{sp}} = 4,83$)	0	0	0	1,0	0	1,0
Propriétés de la sauce	pH	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
	ES (%)	67,3	66,8	66,7	66,8	66,9	66,9
	μ_{10} mPa.s	2920	8700	1780	11380	6160	8040
	μ_{100} mPa.s	550	1610	430	1880	1390	1620
	$V_{20 \text{ min}}$ (ml)	6,4	2,3	3,3	2,7	1,5	1,3
	$t_{1 \text{ère goutte}}$ (min)	1'26	3'25	2'01	2'05	5'00	4'54
	$R_{457 + UV}$	92,8	95,4	96,7	95,1	98,2	98,1
Blancheur du papier couché	$R_{457 - UV}$	85,0	84,9	84,7	84,9	84,6	84,6
	ΔUV	7,8	10,5	12,0	10,2	13,6	13,5
	W(CIE)	103,3	112,2	115,1	111,2	121,7	121,8

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG2000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000

La lecture du tableau IX démontre qu'indépendamment de la présence d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique, les copolymères selon l'invention conduisent à une amélioration de l'activation de l'azurage optique pour les papiers couchés, ainsi qu'à une amélioration de leur blancheur.

5 On note également que l'utilisation d'un copolymère selon l'invention permet d'améliorer de manière notable la rétention d'eau de la sauce de couchage.

En outre, on constate que les viscosités Brookfield™ des sauces de couchage obtenues selon l'invention sont compatibles avec l'application industrielle usuelle.

10

Exemple 10

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme additifs dans la fabrication de suspensions de matières minérales préalablement dispersées
15 et/ou broyées. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, cesdites sauces étant utilisées pour couler des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme améliorant l'activation de l'azurage optique et
20 la blancheur des papiers couchés.

Dans les essais correspondant à cet exemple, on utilise une suspension de carbonate de calcium commercialisée sous le nom Hydrocarb™ 90 par la société OMYA.

On incorpore alors éventuellement à ces suspensions un copolymère selon l'invention,
25 dans une proportion de 1% en poids sec, mesuré par rapport au poids sec de charge minérale.

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

On réalise la sauce de couchage en incorporant, pour 100 parts en poids de pigment sec, 10 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la
30 société DOW CHEMICAL sous le nom de DL920™ et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™.

Lesdites sauces de couchage servent enfin à couler des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m². Lesdites

feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m². Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R_{457 + uv}, R_{457 - uv}, ΔUV et W(CIE) respectivement égaux à 88,4-85,8-2,6 et 89,5.

On détermine leur viscosité selon la même méthode que celle appliquée aux suspensions aqueuses de matières minérales.

Les feuilles de papier sont couchées selon la méthode décrite à l'exemple 2.

Essai n° 56

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

Essai n° 57

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention comme additif dans la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R₁ représente l'hydrogène

R₂ représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q = 113

Essai n° 58

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™. Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est de la polyvinylpyrrolidone commercialisée par la société BASF sous le nom K30™.

Essai n° 59

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention comme additif dans la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est de la polyvinylpyrrolidone commercialisée par la société BASF sous le nom K30™.

Essai n° 60

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™. Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

Essai n° 61

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention comme additif dans la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$

- 5 Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

- 10 Pour les essais n° 56 à 61, on détermine la viscosité des sauces obtenues à $t = 0$, à 10 et 100 tours minutes (μ_{10} et μ_{100}).

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres R_{457+UV} et R_{457-UV} selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$, et on mesure également le paramètre $W(CIE)$ selon la norme ISO / FDIS 11475.

- 15 L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 56 à 61 est résumé dans le tableau X.

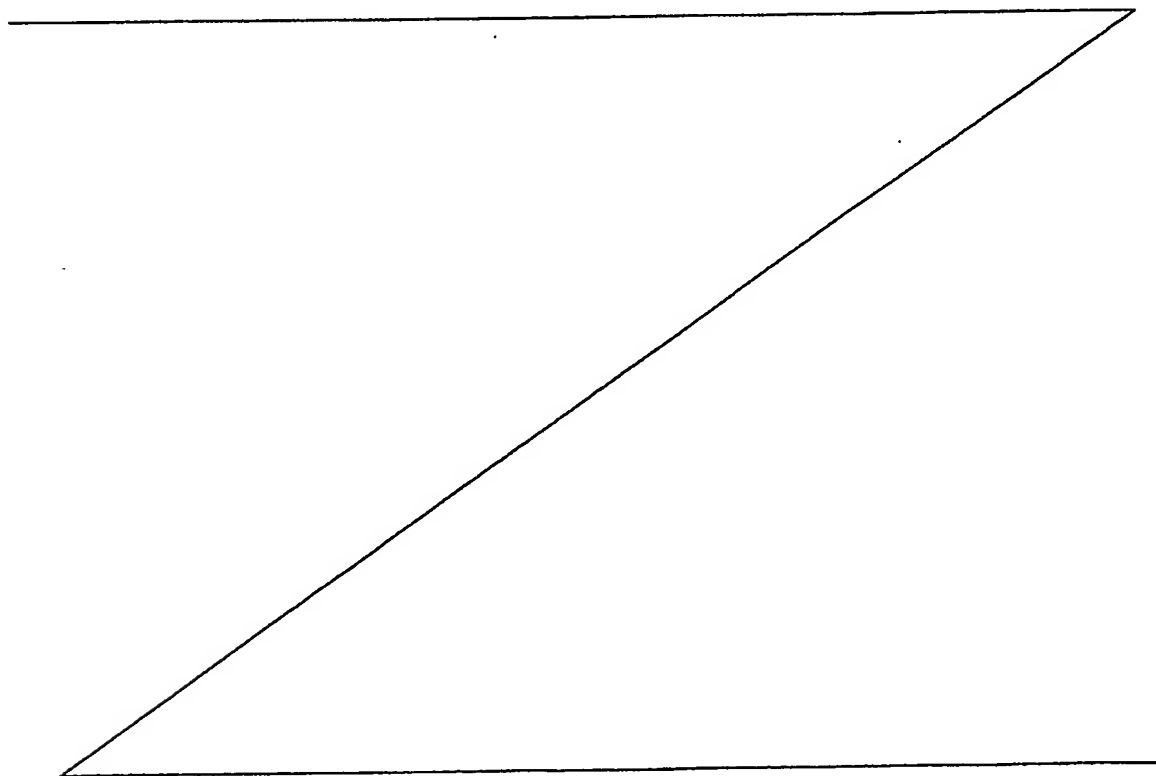


TABLEAU X

		Essais				
		Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention	Invention
Formulation de la sauce de couchage		56	57	58	59	61
	Suspension de charge minérale	100	100	100	100	100
	Latex	10	10	10	10	10
	Azurant optique	1	1	1	1	1
	Copolymère selon l'invention	0	1	0	1	1
	8,5% AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000					
	K30™	0	0	1	1	0
	M MePEG5000	0	0	0	0	1
		8,6	8,7	8,6	8,7	8,9
	pH	67,1	67,0	67,1	67,0	67,0
Propriétés de la sauce	ES (%)	640	650	750	2650	1750
	μ_{10} mPa.s	180	230	200	550	360
	μ_{100} mPa.s	90,8	95,5	96,6	98,3	96,3
	R _{457 + UV}	85,3	85,6	85,2	85,5	85,5
	R _{457 - UV}	5,5	9,9	11,4	12,7	10,7
	Δ UV	92,6	110,7	114,7	119,8	114,2
	W(CIE)					
Propriétés du papier couché						

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG5000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau X démontre que l'introduction comme additif dans la suspension de matière minérale d'un copolymère selon l'invention permet d'améliorer l'activation de l'azurage optique du produit final ainsi que sa blancheur.

- 5 En outre, on constate que les viscosités Brookfield™ des sauces de couchage obtenues selon l'invention sont compatibles avec l'application industrielle usuelle.

10

15

20

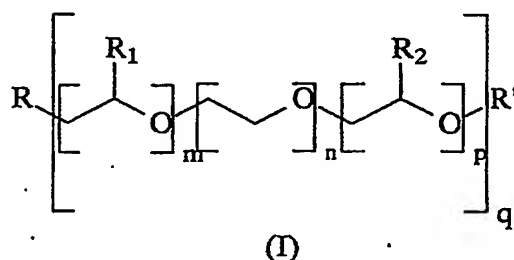
25

30

REVENDICATIONS

1- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique caractérisée en ce que ledit copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.

2- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

5

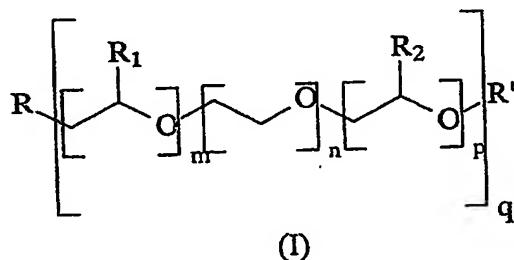
3- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose :

10

a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,

15

b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

20

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

25

- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique

ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

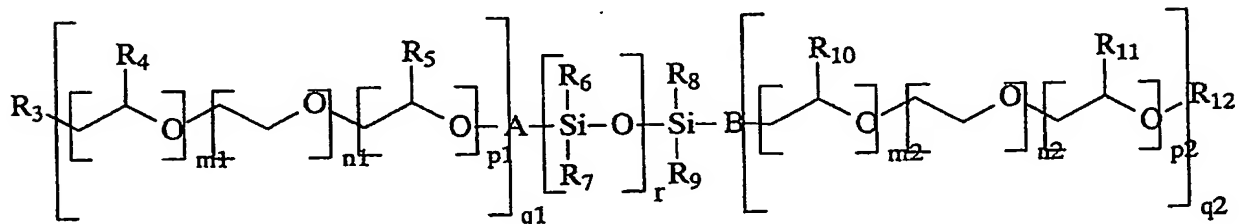
ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

4- Utilisation d'un copolymère comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le monomère organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

5 avec formule (IIa)



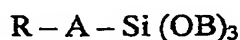
dans laquelle :

- 10
- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- 15
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
 - R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les
- 20
- acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou
- 25
- éthyle,
 - R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - R₁₂ représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

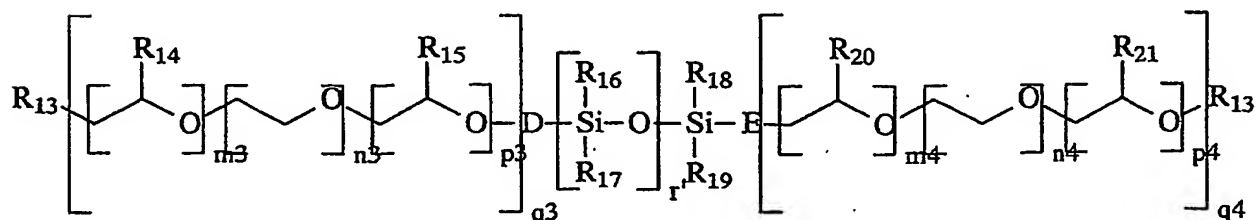
5



dans laquelle :

- 10 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides
- 15 éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 20 ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

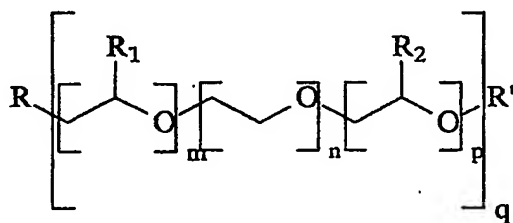
- m_3 , p_3 , m_4 et p_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n_3 et n_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
 - r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

5- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les

hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

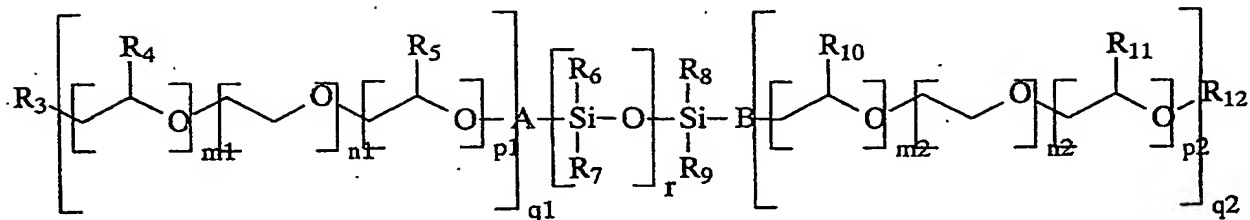
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

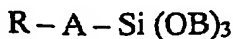
avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R₁₂ représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

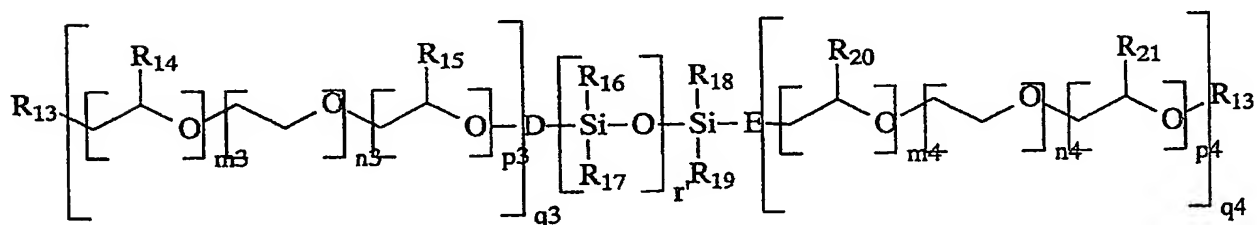
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
 - r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

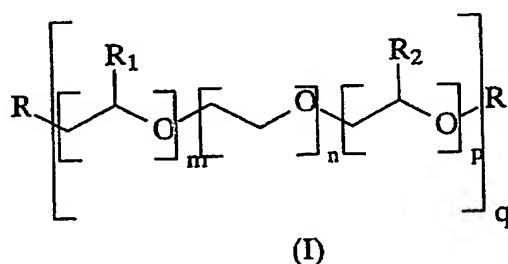
le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

6- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit copolymère est sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par

les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

5 7- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.

10 8- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble composé d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

15

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

20

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

25

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques

substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

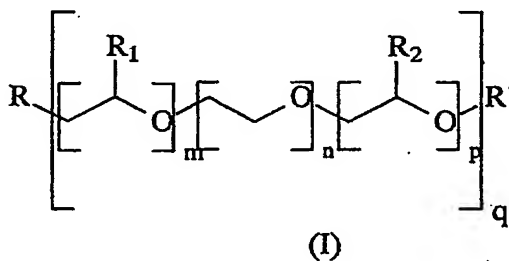
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

5

9- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble composé :

10

- a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,
- b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



15

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzylurétanne,

25

allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

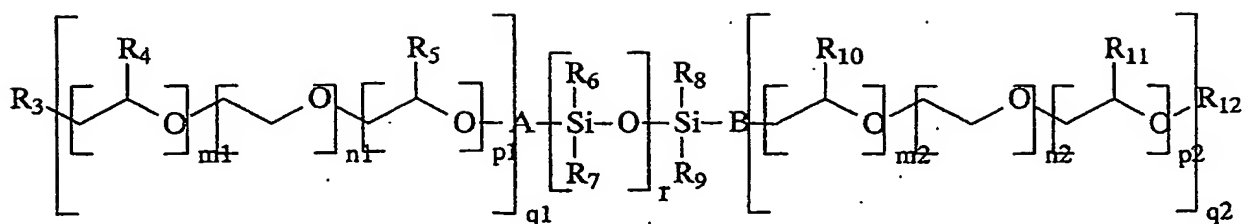
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

10- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que le monomère organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)

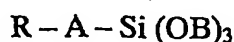


dans laquelle :

- 5 - m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- 10 - r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les
- 15 acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturés,
- R4, R5, R10 et R11, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou
- 20 éthyle,
- R6, R7, R8 et R9, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R12 représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- 25 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

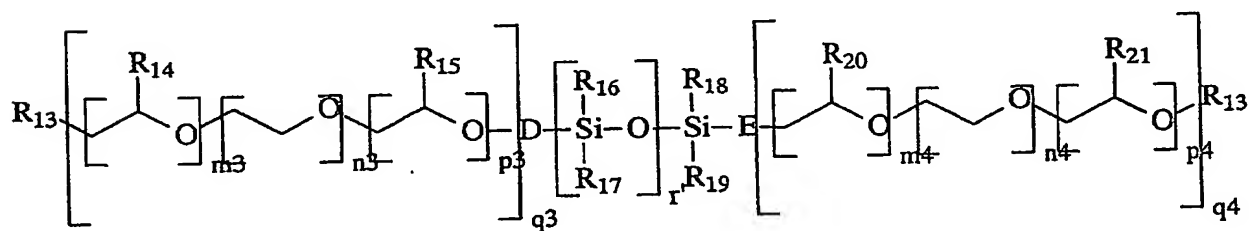
30



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- m_3 , p_3 , m_4 et p_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n_3 et n_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,

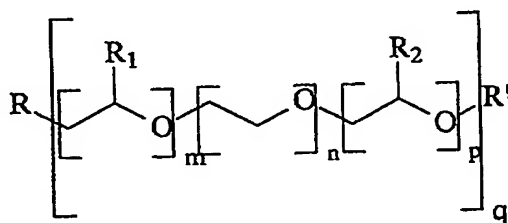
- r représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

11- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl

sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques

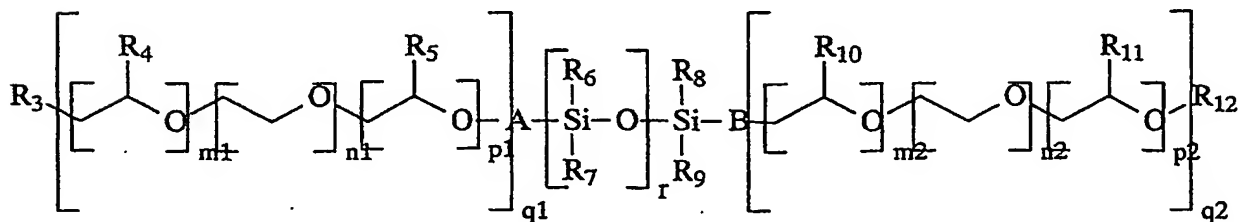
substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides
éthyléniquement insaturées,

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

10 c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide
ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-
(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au
15 moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates
d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino)
éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que
l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alpaméthylstyrène et leurs
dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels
20 que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl
ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl
ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl
ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure
ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore
d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère
organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules
25 (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ et $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique
- 10 ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides
- 15 ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou
- 20 leur mélange,
- R₁₂ représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

25 avec formule (IIb)



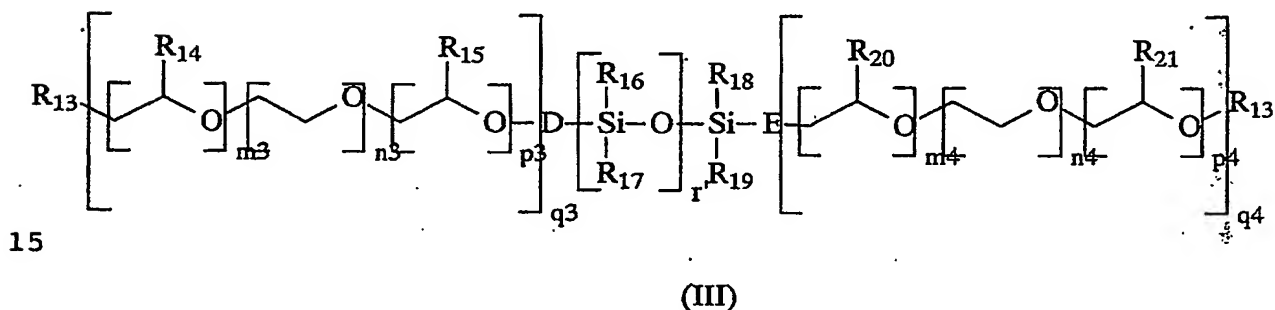
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique
- 30 ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane,

allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3 + n_3 + p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4 + n_4 + p_4)q_4 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les

acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5 - R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 10 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

15

- 12- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 à 11 caractérisé en ce qu'il est un copolymère sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante
- 20 polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl
- 25 propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

30

- 13- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

- 14- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit

- copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.
- 5 15- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.
- 10 16- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.
- 15 20 17- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées selon la revendication 16 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.
- 25 30

18- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

5 19- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 18 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

10 20- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 18 ou 19 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de
15 calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs
20 mélanges.

21- Suspension aqueuse de matières minérales broyées caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère
25 par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

22- Suspension aqueuse de matières minérales broyées selon la revendication 21
30 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les

mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

5

23- Procédé de fabrication de charge de masse caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

10

24- Procédé de fabrication de charge de masse selon la revendication 23 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

15

25- Charge de masse caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

20

26- Procédé de fabrication de sauce de couchage caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

25

27- Procédé de fabrication de sauce de couchage selon la revendication 26 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

30

28- Sauce de couchage caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

29- Utilisation d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme additif ajouté à des suspensions de matières minérales dispersées.

5 30- Utilisation d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme additif ajouté à des suspensions de matières minérales broyées.

31- Papier fabriqué et/ou couché caractérisé en ce qu'il contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

10 32- Composition textile caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

33- Composition détergente caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

15 34- Composition de peinture caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

20

25

30



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 0 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR0124
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 14 00
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Utilisation d'un copolymère disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique et produits obtenus.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COATEX S.A.S. 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DUPONT
	Prénoms	François
Adresse	Rue	85 rue Deleuvre
	Code postal et ville	69 10 0 14 LYON (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	JACQUEMET
	Prénoms	Christian
Adresse	Rue	24 allée Henriette
	Code postal et ville	69 10 0 15 LYON (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	SUAU
	Prénoms	Jean-Marc
Adresse	Rue	Le Perrault
	Code postal et ville	69 14 8 10 LUCENAY (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 8 novembre 2002 Pour COATEX S.A.S. Eric HESSANT, Le Mandataire (PG n° 9563)		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

03 113 0 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif) | BR0124

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | 02 1400

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Utilisation d'un copolymère disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique et produits obtenus.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

COATEX S.A.S.
35 rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	MONGOIN
	Prénoms	Jacques
Adresse	Rue	Enchuel
	Code postal et ville	619610 QUINCIEUX (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		

<input type="checkbox"/> 2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

<input type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

Le 8 novembre 2002
Pour COATEX S.A.S.
Eric HESSANT, Le Mandataire (PG n° 9563)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.